

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開  
⑪公開特許公報(A) 昭63-68641

⑫Int.Cl.  
C 08 J 7/00  
// C 08 J 7/06

識別記号 301

厅内整理番号 7206-4F  
Z-7446-4F

⑬公開 昭和63年(1988)3月28日  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 ポリイミド成形品の表面処理方法

⑮特願 昭61-211849  
⑯出願 昭61(1986)9月9日

⑰発明者 松浦秀一 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下  
館研究所内  
⑱発明者 宮寺康夫 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下  
館研究所内  
⑲出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
⑳代理人 弁理士 廣瀬 章

明細書

1. 発明の名称

ポリイミド成形品の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリイミド成形品の表面を塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理し、次いで熱処理することを特徴とするポリイミド成形品の表面処理方法。

2. 塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物または四級アンモニウム水酸化物である特許請求の範囲第1項記載のポリイミド成形品の表面処理方法。

3. シランカップリング剤がアミノシランである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリイミド成形品の表面処理方法。

4. シランカップリング剤がメルカブトシラン

である特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリイミド成形品の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリイミド成形品の表面処理方法に関するもので、特に詳しく述べるところは、接着力の優れた表面を与えるポリイミド成形品の表面処理方法に関するものである。

(従来の技術)

ポリイミド成形品、特にポリイミドフィルムは電気絶縁材料として広く用いられている。例えばポリイミドフィルムを銅箔等の金属箔に接着してフレキシブル配線板が製造されており、接着剤としては特開昭50-34640号公報に示されているようにアクリル系接着剤が用いられてきた。しかし、アクリル系接着剤は耐熱性が低く、ポリイミドフィルム本来の耐熱性を十分生かしていかなかった。そこでポリイミドフィルムの耐熱性を生かすため、ポリイミド接着剤が開発された(例え

ば特開昭61-60755号公報参照）。ところがポリイミド接着剤は閉環時に水を発生するため、複雑かつ長時間の乾燥が必要であったり、弾性率が高いために剥離強さが低い等の欠点がある。接着力を改善するためにサンドblast等でポリイミドフィルムの表面を機械的に粗化したり、プラズマ処理等が試みられている（特開昭59-218789号公報）。しかし、機械的粗化では接着力は十分でなく、プラズマ処理では若干の効果はあるものの高価な装置が必要であり、また処理効果も短時間で低下するという欠点がある。一方、特公昭52-36778号公報に示されているように、ポリイミドフィルムをアルカリで処理した後、アルカリ金属よりもイオン化傾向の小さい金属塩で再度処理する方法もあるが、この方法では重金属を使用することや、また特定のポリイミド接着剤に対しては効果はあるものの、他の多くのポリイミド接着剤に対して効果が不十分である等の欠点がある。

トメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化トラブチルアンモニウム等の四級アンモニウム水酸化物が好ましく、特に好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムである。

上記の塩基性化合物を溶解する溶媒としては水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソアロパノール等のアルコールおよび水とアルコールの混合溶媒が好ましい。

塩基性化合物を含む溶液中の塩基性化合物の濃度およびポリイミド成形品を処理する温度、時間は望みの処理程度によって決定され、特に限定はされないが、一般的には濃度は0.1～50重量%、温度は室温ないし80℃、時間は0.1分ないし1時間である。この塩基性化合物を含む溶液によるポリイミド成形品の表面処理は、例えばポリイミド成形品を該溶液中に浸漬すること等により行われる。塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理する前に、塩酸、硫酸、酢酸等の酸溶液で処理してもよい。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記の如き従来技術の欠点を解消し、簡単な操作および装置で十分な接着力を得ることのできるポリイミド成形品の表面処理方法を提供せんとするものである。

## (問題点を解決するための手段)

本発明のポリイミド成形品の表面処理方法は、ポリイミド成形品の表面を塩基性化合物を含む溶液で処理した後、シランカップリング剤で処理し、次いで熱処理することを特徴とする。

本発明方法において用いられるポリイミド成形品はフィルムの他、フレキシブル印刷配線板、積層板等、ポリイミド樹脂が表面に露出しているものであればよい。またポリイミドとしては、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエスチルイミド等、イミド構造を含むものであればよい。

本発明方法に用いられる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、および水酸化テ

本発明方法に用いられるシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン、ターグリシドキシプロビルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、ターメルカブトプロビルトリメトキシシラン等のメルカブトシラン、ターアミノプロビルトリエトキシシラン、N-フェニル-ターアミノプロビルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)ターアミノプロビルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)ターアミノプロビルメチルジメトキシシラン、ターウレイドプロビルトリエトキシシラン、N-ベンジル-ターアミノプロビルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、ターアミノフェニルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロビルジエチレントリアミン、1-トリメトキシシリル-2-(アミノメチル)フェニルエタン等のアミノシランが用いられるが、中でもメルカブトシランおよびアミノシランが好ましく、ターメルカブトプロビルトリメトキシシラン、ターアミノプロビルトリエトキシシ

ランが特に好ましい。

シランカップリング剤による処理は、塩基性化合物を含有する溶液による処理後行われ、例えばポリイミド成形品をシランカップリング剤溶液中に浸漬すること等により行われる。

シランカップリング剤を溶解する溶媒としては、水、アルコール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等、シランカップリング剤を溶解するものであれば何でもよいが、水、アルコール、アセトンが中でも好ましい。

シランカップリング剤溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定はされないが、0.01～30重量%が好ましく、0.1～5重量%が特に好ましい。0.01重量%未満の濃度ではシランカップリング剤処理による効果が乏しく、また30重量%を超えても効果が弱くなる。処理する温度、時間は特に制限はないが、一般的には室温で0.5～10分間浸漬すれば十分である。

シランカップリング剤による処理後、熱処理を行うが、熱処理の温度および時間はシランカップ

リング剤溶液の溶媒を乾燥できる条件以上が必要であり、一般的には80℃以上の温度で1～60分間行なうことが好ましい。特に好ましくは150～250℃の温度で5～20分間行なう。

上記のようにして処理したポリイミド成形品は、処理面にポリイミドまたはポリアミド酸ワニスを塗布し、乾燥した後、その上に希望の被着体を重ねて加圧、加热するか、ポリイミド成形品の処理面上に順次ポリイミド接着剤フィルムと被着体を重ねて加圧、加热することによって、希望の被着体と強固に接着することができる。

#### (実施例)

以下に実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

カブトン200H（デュポン社製、50μmポリイミドフィルム）を水酸化カリウム30%水溶液に室温で10分間浸漬後、水洗した。つぎにア

ーメルカブトプロピルトリメトキシシラン5%アセトン溶液に室温で30秒間浸漬した後、200℃で10分間加熱処理して乾燥した。

3, 3'、4、4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物64.4g、m-トルイレンジアミン12.2g、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン43.2gをN-メチルビロリドン480gに溶解し、180℃で6時間加熱した後、N, N'-ジフェニルメタンビスマレイミド11.3gを溶解したワニスをガラス板上に流延し、80℃10分間乾燥したのち、ガラス板より剥離し、鉄枠にとめて200℃1時間乾燥してポリイミド接着フィルムを得た。前述の表面処理したカブトンの処理面上にポリイミド接着フィルムと35μm片面粗化鋼箔を重ねて275℃50kg/cm<sup>2</sup>で30分間プレスして鋼張基板を得た。この鋼張基板のカブトンとポリイミド接着フィルム間の90°引き剝がし強さは0.94kg/cmであった。結果を表1に示す。

#### 比較例1～3、実施例2～11

表1に示した条件以外は実施例1と同様に処理したカブトンを用いて実施例1と同様にして銅張基板を作製し、カブトンとポリイミド接着フィルム間の90°引き剝がし強さを測定した。結果を表1に示す。

以下余白

表1

項目 No.	KOH浸漬時間 (分)	シランカップリング剤		乾燥温度 (°C)	引き剥がし強さ (kg/cm)
		種類	濃度(重量%)		
比較例1	—	—	—	250	0.04
比較例2	10	—	—	250	0.04
比較例3	—	A	1	250	0.07
実施例1	10	S	5	200	0.94
実施例2	10	A	1	250	0.40
実施例3	30	A	1	250	0.80
実施例4	10	A	5	250	0.33
実施例5	10	A	0.1	250	0.11
実施例6	10	A	1	200	0.83
実施例7	10	A	5	300	0.21
実施例8	5	A	1	250	0.35
実施例9	10	S	5	300	0.31
実施例10	10	S	1	150	0.10
実施例11	10	A	10	300	0.10

シランカップリング剤 A :  $\tau$ -アミノプロピルトリエトキシシラン  
S :  $\tau$ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン

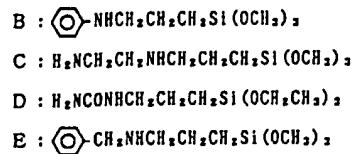
実施例12～15

カブトン100Hを水酸化ナトリウム5%水溶液に50°Cで20分間浸漬した後、水洗し、5%塩酸に5分間浸漬し、水洗した。次に表2に示したシランカップリング剤1%水溶液に室温で1分間浸漬した後、250°Cで20分間熱処理し、乾燥した。この裏面処理したカブトンを用いて実施例1と同様にして銅張基板を作製し、カブトンとポリイミド接着フィルム間の90°引き剥がし強さを測定した。結果を表2に示す。

以下余白

表2

No.	カップリング剤	引き剥がし強さ (kg/cm)
実施例12	B	0.10
実施例13	C	0.15
実施例14	D	0.21
実施例15	E	0.12



(発明の効果)

本発明方法によれば複雑な操作、高価な装置等を要さず、接着力の優れた表面を有するポリイミド成形品を得ることができ、その工業的価値は大である。

代理人 弁理士 廣瀬 章